

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 0 日
Date of Application:

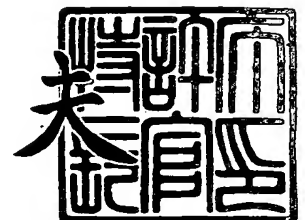
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 3 1 8 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 , - 0 4 3 1 8 3]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 9 4 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04809

【提出日】 平成15年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 宇佐美 由久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 情報媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、下地層および色材受容層をこの順に有する情報媒体であって、

前記下地層の少なくとも一部の周縁部を、前記色材受容層が被覆していることを特徴とする情報媒体。

【請求項 2】 前記下地層の周縁部のうち、少なくとも一部の外側周縁部を、前記色材受容層が被覆していることを特徴とする請求項 1 に記載の情報媒体。

【請求項 3】 前記下地層の周縁部のうち、少なくとも一部の内側周縁部を、前記色材受容層が被覆していることを特徴とする請求項 1 に記載の情報媒体。

【請求項 4】 前記下地層の周縁部の全体を、前記色材受容層が被覆していることを特徴とする請求項 1 に記載の情報媒体。

【請求項 5】 前記色材受容層が、微粒子を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の情報媒体。

【請求項 6】 前記色材受容層上に形成された画像の少なくとも一部が、前記下地層が形成されていない前記色材受容層上に形成されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の情報媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、情報媒体に関し、特に色材受容層を有する情報媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンタ等を始めとした画像形成装置も急速に普及している。そして、そのプリント画質及び保存安定性に対する要求も年々高くなりつつある。

【0003】

また、情報媒体においても多様な種類のものが急速に普及している。例えば、

レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な追記型光情報記録媒体（光ディスク）は、CD-Rと称され広く知られている。CD-Rより高密度記録が可能な情報媒体として、追記型デジタル・バーサタイル・ディスク（DVD-R）と称される光ディスク（例えば、「日経ニューメディア」別冊「DVD」、1995年発行）も実用化されて大容量の情報媒体としての地位を築いている。

【0004】

上記CD-R型やDVD-R型の光情報記録媒体については、そのレーベル面（記録時または再生時に、レーザ光を照射する側とは反対側の面）に、色材受容層を設けた光情報記録媒体が実用化されている。

ユーザは、記録された情報の表示を行なうべくインクジェットプリンタ等を用いてこの光ディスクのレーベル面（色材受容層）全体に写真や絵、文字等を印刷することが可能である。

【0005】

上記インクジェットプリンタ等を使用したプリント方式は、文字等の情報表示を含め各種図形やカラー画像等を、高速で容易、かつ、精度よく形成することができるため、種々の用途において急速に普及している。

【0006】

しかし、インクジェットプリンタ等で上記情報媒体に、情報の表示等の画像を形成しようとする、色材受容層の周縁部において、特に画像の色彩が濃くなることがあった。その結果、画像のムラが発生し、その外観を損ねることがあった。

【0007】

かかる問題を解消すべく、色材受容層における材料の検討等種々の試みがなされているが（例えば、特許文献1参照）、材料の安全性や取り扱い性に問題が生じたり、また、上記画像ムラの発生を十分に抑制することができなかった。

【0008】

【特許文献1】

特開2002-133722号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の従来の問題点に鑑みてなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、色材受容層の端部に画像を形成する際に部分的に色が濃くなる現象を防ぐことで、画像ムラを発生させない情報媒体を提供することにある。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者は、色材受容層の周縁部に画像を形成する際、その箇所が部分的に色が濃くなる原因を調査したところ、周縁部に受容されたインクがほとんど拡散せずに、滞留するためかかる現象が生じることを見出した。当該検討をもとに本発明者は、下記本発明に想到した。すなわち、本発明は、

基板上に、下地層および色材受容層をこの順に有する情報媒体であって、前記下地層の少なくとも一部の周縁部を、前記色材受容層が被覆していることを特徴とする情報媒体である。

【0011】

前記下地層の周縁部のうち、少なくとも一部の外側周縁部、または、少なくとも一部の内側周縁部を、前記色材受容層が被覆していることが好ましい。

また、好ましくは、前記下地層の周縁部の全体（外側周縁部および内側周縁部）を、前記色材受容層が被覆していることが好ましい。そして、前記色材受容層は、微粒子を含有することが好ましい。

さらに、前記色材受容層上に形成された画像の少なくとも一部が、前記下地層が形成されていない前記色材受容層上に形成されている好ましい。

【0012】**【発明の実施の形態】**

本発明の情報媒体は、基板上に、下地層および色材受容層をこの順に有しており、下地層の周縁部の少なくとも一部を、色材受容層が被覆している。

下地層の周縁部の少なくとも一部を、色材受容層が被覆することで、その被覆部分にまでインクジェットプリンタ等から供給されるインクが広がるため、イン

がその周縁部に滞留することがなくなる。その結果、当該周縁部で画像の色が濃くなるという現象を防ぐことができる。

【0013】

図1に示すように色材受容層12は情報媒体14の表面に形成された下地層10上に形成される(図1(A))が、特に、色材受容層12は、下地層10の周縁部のうち、外側周縁部の少なくとも一部を被覆してもよく(図1(B))、また、図2(A)および(B)に示すように、下地層10の内側周縁部の少なくとも一部を被覆してもよい。

【0014】

外側周縁部の少なくとも一部を被覆することで、下地層の剥離を防止することができる。また、内側周縁部の少なくとも一部を被覆することで、下地層の剥離を防止することができる。

ここで、外側周縁部または内側周縁部の少なくとも一部とは、それぞれの周縁部のうち、その全周の長さの $1/20$ 以上(好ましくは $1/5$ 以上、更に好ましくは $1/2$ 以上)の領域をいう。当該領域は連続して設けられていてもよく、断続的に設けられていてもよい。

なお、実用性を考慮すると、外側周縁部または内側周縁部全体を色材受容層が被覆していることが好ましい。

また、上記2つの利点を有効に利用すべく、下地層の内側周縁部および外側周縁部の両方を、色材受容層が被覆した構成とすることが好ましい。

【0015】

下地層は、用途に応じて種々の材料を公知の手段により形成することができる。下地層の厚さは、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることがより好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。

【0016】

例えば、透明性の低い(透過率: 10% 以下)下地層とすると、紙に近いインク拡散性が発揮され、画質が向上する。この場合の下地層には、光吸収性材料を含有した放射線硬化樹脂等の材料を使用することが好ましい。

【0017】

また、下地層を白色とすると色の再現性が向上する。この場合の下地層には、乳白色染料を添加した放射線硬化樹脂、熱硬化性樹脂、ホットメルト樹脂等の材料を使用することが好ましい。なお、「放射線」とは、紫外線、電子ビーム、X線、 γ 線、赤外線等の電磁波をいい、紫外線および電子ビームが好ましい。

下地層を光沢性の高いものにする、光沢写真のような仕上がりとするのが可能で、マット性のものとする、マット写真のような仕上がりとするのが可能となる。

なお、下地層を白色とせず、種々の色とすることで、様々な印象の画像を形成することができる。例えば、蛍光性を有する下地層とする場合、蛍光性を有する画質を得ることができる。

【0018】

下地層の形成方法としては特に限定されないが、生産性の観点から、既述のような放射線硬化樹脂等をスクリーン印刷することにより形成することが好ましい。

下地層を形成する領域としてその内周は、基板の中心から半径20mmより内側まで設けることが好ましく、15mmより内側まで設けることがより好ましく、12.5mmより内側まで設けることがさらに好ましい。下地層をあまり内側まで設けることが好ましくない。従って、下地層の内周は、10mm以上とすることが好ましく、18mm以上とすることがより好ましく、20mm以上とすることがさらに好ましい。

一方、下地層の外周は、110mmより外側まで設けることが好ましく、115mmより外側まで設けることより好ましく、117mmより外側まで設けることがさらに好ましい。下地層をあまり内側まで設けることが好ましくない。従って、下地層の外周は、119.5mm以下とすることが好ましく、119mm以下とすることがより好ましく、118.5mm以下とすることがさらに好ましい。

また、下地層と基板との間には、記録層や保護層等が形成されることがある。

【0019】

色材受容層は下地層上に形成するが、既述のように、その一部が下地層の周縁

部の少なくとも一部を被覆するように設けられる。すなわち、下地層の周縁部を被覆した色材受容層の周縁部の少なくとも一部は、下地層が形成されている層（例えば、保護層等）と接触することになる。

この接触する領域のうち、下地層との距離が最も長くなる箇所の当該長さとしては、0.1 mm以上とすることが好ましく、0.5 mm以上とすることがより好ましく、1 mm以上とすることがさらに好ましい。0.1 mm以上とすることで、当該箇所の色材受容層におけるインキの受容可能量が多くなり、周縁部が濃くなるという現象を十分に防ぐことが可能となる。

また、上記下地層との距離が最も長くなる箇所の当該長さを大きくすると、下地層からはみ出す部分が多くなり、外観を損ねることがある。従って、良好な外観を得ることを考慮して、当該長さは、10 mm以下とすることが好ましく、5 mm以下とすることがより好ましく、3 mm以下とすることがさらに好ましい。

上記ように、下地層の周縁部の少なくとも一部を色材受容層で被覆することで、その被覆した箇所にも画像を形成することができる。

【0020】

なお、下地層周縁部の所望の場所を色材受容層で覆うには、下地層を形成した後にマスク等をして被覆したい箇所のみ層形成を行えばよい。また、周縁部全体を色材受容層で覆う場合は、必ずしも、当該マスクは必要とはならない。

【0021】

色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約10 μm以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～100 μmとすることが好ましく、15～80 μmとすることがより好ましく、20～50 μmとすることがさらに好ましい。

【0022】

色材受容層の材質および形成方法は特に限定されない。

例えば、放射線硬化性樹脂にバインダと粘度調整剤を添加し、下地層と同様に

してスクリーン印刷法やスピンコーティング法により印刷し、放射線硬化させて、色材受容層を形成することができる。

【0023】

上記放射線硬化樹脂としては、親水性の放射線硬化樹脂が好ましく、その例としては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルホルマール、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ポリビニルピロリドン、モルホリン、ケトンホルムアルデヒド、スチレン／無水マレイン酸共重合物、セラック、デキストリン、ポリ（アクリル酸ピロリドニルエチルエステル）、ポリアクリル酸及びその金属塩、ポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、ポリフタル酸、酢酸セルロースヒドロキシジエンフタレート等を挙げることができる。

【0024】

また、特開2002-307806号公報に記載の材料および形成方法を適用してもよい。以下、上記公報に記載の色材受容層用の材料および形成方法について、説明する。

【0025】

当該色材受容層は、下記一般式（1）で表される化合物および／または下記一般式（2）で表される化合物と、微粒子と、ポリビニルアルコールと、ホウ素化合物と、媒染剤と、を少なくとも有していることが好ましく、さらに、各種添加剤などを含んでいてもよい。

【0026】

（一般式（1）および一般式（2）で表される化合物）

下記一般式（1）および下記一般式（2）で表される化合物は、高沸点溶剤である。

【0027】

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ …一般式（1）

〔一般式（１）中、Rは炭素数１～１２の飽和炭化水素基、炭素数１～１２の不飽和炭化水素基、フェニル基、またはアシル基を表す。nは、１～３の整数を表す。〕

【0028】

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n\text{H}$ …一般式（２）

〔一般式（２）中、Rは炭素数１～１２の飽和炭化水素基、炭素数１～１２の不飽和炭化水素基、フェニル基、またはアシル基を表す。nは、１～３の整数を表す。〕

【0029】

上記一般式（１）および（２）において、Rは炭素数１～１２の飽和炭化水素基、炭素数１～１２の不飽和炭化水素基、フェニル基、またはアシル基を表し、炭素数１～４の飽和炭化水素基が好ましい。上記飽和炭化水素基の炭素数は１～１２であり、好ましくは１～８であり、さらに好ましくは１～４である。該飽和炭化水素基としては、アルキル基、脂環族炭化水素基等が挙げられる。該飽和炭化水素基は置換基によって置換されていてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。

【0030】

上記不飽和炭化水素基の炭素数は１～１２であり、好ましくは１～８であり、さらに好ましくは１～４である。該不飽和炭化水素基としては、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。該不飽和炭化水素基は置換基によって置換されていてもよい。具体的には、ビニル基、アリル基、エチニル基、１，３－ブタジエニル基、２－プロピニル基等が挙げられ、アリル基が好ましい。

【0031】

上記アシル基としては、炭素数１～８のアシル基が好ましく、１～４のアシル基がさらに好ましい。該アシル基は置換基によって置換されていてもよい。具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基が挙げられ、ブチリル基が好ましい。

【0032】

上記一般式(1)および(2)においてnは1~3の整数を表し、2または3が好ましい。一般式(1)および(2)で表される化合物としては、水溶性の化合物が好ましい。ここで「水溶性」とは、水に1質量%以上溶解するものをいう。一般式(1)および(2)で表される化合物としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノドデシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

【0033】

一般式(1)および一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種を色材受容層に含んでいればよい。従って、一般式(1)または(2)で表される化合物を単独または2種以上含んでいてもよいし、一般式(1)および(2)で表される化合物で表される化合物を併用してもよい。一般式(1)で表される化合物〔x〕および一般式(2)で表される化合物〔y〕を併用する場合、その混合比(質量比；x：y)については特に限定はないが、好ましくは100：1~100：100であり、更に好ましくは100：10~100：50である。また、色材受容層中に含まれる一般式(1)および(2)で表される化合物の総含有量としては、0.1~5.0 g/m²が好ましく、0.2~3.0 g/m²が更に好ましい。

【0034】

また、本発明における色材受容層は、塗布適性や表面品質を高める目的で公知各種の界面活性剤や、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、イオン導電

性を持つ公知の界面活性剤、光褪色性を高める目的で酸化防止剤、放射線吸収剤、耐オゾン退色性を高める目的で、イオウ含有化合物等を、本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。

【0035】

(微粒子)

既述の通り、本発明における色材受容層は、微粒子を含有することが好ましい。微粒子としては、有機顔料微粒子や無機顔料微粒子等を使用することができるが、取り扱い性等を考慮して、無機顔料微粒子を使用することが好ましい。

【0036】

無機顔料微粒子としては、気相法シリカ、アルミナ、含水シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ベーマイト、擬ベーマイト等が挙げられ、これらを1以上使用することが好ましい。なかでも、気相法シリカ、アルミナ、擬ベーマイトが好ましく、少なくとも気相法シリカを含有させることがより好ましい。

【0037】

ここで、無機顔料微粒子であるアルミナ、擬ベーマイト、気相法シリカについて説明する。

ー擬ベーマイトー

擬ベーマイトは、 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($1 < x < 2$) で表され、一般にその結晶は(020)面が巨大な平面を形成する層状の化合物であり、その格子定数dは0.67nmである。ここで、擬ベーマイトは、過剰な水を(020)面の層間に含んだ構造を有するものである。擬ベーマイトは、インクを良く吸収し定着し、インクの吸収性及び経時ニジミを向上させることができる。

また、容易に平滑な層が得られることから、ゾル状の擬ベーマイト(擬ベーマイトゾル)を原料として用いることが好ましい。

【0038】

ー酸化アルミニウムー

本発明における酸化アルミニウムとしては、例えば、 α -アルミナ、 δ -アル

ミナ、 θ -アルミナ、 χ -アルミナ等の無水アルミナや、活性酸化アルミニウムが挙げられる。これらの中でも好ましいアルミナ微粒子は、 δ -アルミナであり、また、製造方法による観点からは、気相法により製造されるアルミナ微粒子、すなわち酸水素反応の際に発生する水の存在の下で、またそのような反応に特徴的な温度において、気体状の金属塩化物を加水分解することにより得られる気相法アルミナ微粒子が、比表面積が大きいため好ましい。

【0039】

—気相法シリカー

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気中で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。

【0040】

上記気相法シリカは、上記含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5～8個/ nm^2 で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2～3個/ nm^2 であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0041】

上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フ

【0 0 4 2】

他の無機顔料微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全無機顔料微粒子中、気相法シリカの含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。

【0 0 4 3】

色材受容層は、水溶性樹脂であるポリビニルアルコールを有することが好ましい。上記ポリビニルアルコールとしては、ポリビニルアルコール（PVA）に加えて、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールおよびその他ポリビニルアルコールの誘導体も含まれる。上記ポリビニルアルコールは1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 4 】

上記PVAは、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基とが水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくする。上記三次元網目構造の形成によって、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。インクジェット記録において、上述のようにして得た多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インクニジミのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【 0 0 4 5 】

上記ポリビニルアルコールの含有量としては、該含有量の過少による、膜強度

の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、さらに、該含有量の過多によって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、色材受容層の全固形分質量に対して、9～40質量%が好ましく、12～33質量%がさらに好ましい。

【0046】

また、透明性の観点から、鹸化度70～99%のPVAがさらに好ましく、鹸化度80～99%のPVAが特に好ましい。

【0047】

また、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等〕、キチン類、キトサン類、デンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）；アミド基またはアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド（PAAm）、ポリビニルピロリドン（PVP）、並びに、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等の他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコールとを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコールの含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。

【0048】

—気相法シリカとポリビニルアルコールとの含有比—

気相法シリカ（他の無機顔料微粒子と併用する場合には全無機顔料微粒子；i）とポリビニルアルコール（他の水溶性樹脂と併用する場合には全水溶性樹脂；p）との含有比〔PB比（i：p）、ポリビニルアルコール1質量部に対する気相法シリカの質量〕は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当り）が大きくなる。具体的には、上記PB比（i：p）としては、該PB比が大きすぎることに起因する、膜強度の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、さらに、該PB比が小さすぎることによって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少

することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5 : 1 ~ 10 : 1 が好ましい。

【0049】

インクジェットプリンタ等の搬送系を通過する場合、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。色材受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、上記PB比としては5 : 1 以下が好ましく、インクジェットプリンタ等で高速インク吸収性をも確保する観点からは、2 : 1 以上であることが好ましい。

【0050】

例えば、平均一次粒子径が20 nm以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比2 : 1 ~ 5 : 1 で水溶液中に完全に分散した塗布液を基板上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が30 nm以下、空隙率が50 % ~ 80 %、細孔比容積0.5 ml / g 以上、比表面積が100 m² / g 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0051】

(ホウ素化合物)

色材受容層は、無機顔料微粒子および水溶性樹脂を含む塗布層（多孔質層）に、更に上記ポリビニルアルコールを架橋し得る架橋剤としてホウ素化合物を含み、該ホウ素化合物と上記ポリビニルアルコールとの架橋反応によって硬化された層である。

【0052】

上記ホウ素化合物の付与は、上記多孔質性の色材受容層を形成する塗布液（色材受容層塗布液）が塗布されるのと同時に、あるいは色材受容層塗布液を塗布して形成された塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、おこなわれることが好ましい。この操作により、塗布層が乾燥する間に発生するひび割れの発生を効果的に防止することができる。即ち、上記塗布液が塗布されたと同時に、あるいは塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前にホウ素化合物溶液（架橋剤溶液）が塗布層内に浸透し、塗布層内のポリビニルアルコールと速やかに反応し、ポリ

ビニルアルコールをゲル化（硬化）させることにより、塗布層の膜強度を即時に大幅に向上させる。

【0053】

また、本発明においては上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物に、上記ポリビニルアルコールと上記一般式（1）で表される化合物および／または一般式（2）で表される化合物とを含む溶液（第1の溶液）を添加し再分散して得られる塗布液を、基板表面に塗布して、該塗布と同時に、または、該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって、該塗布層が減率乾燥速度を示す前に、上記塗布層に媒染剤を含む溶液（第2の溶液）を付与して色材受容層を形成する方法も好適に用いることができる。当該方法を用いる場合には、塗布液に添加する第1の溶液、および、後に付与する第2の溶液の両者にホウ素化合物を添加するのが好ましい。

【0054】

上記架橋剤として用いるホウ素化合物は、上記ポリビニルアルコールを迅速に架橋することができる。上記ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5 ）等を挙げることができる。

その他、ホウ素以外の化合物として、グリオキザール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、硼酸がより好ましい。

【0055】

上記ポリビニルアルコールにゼラチンを併用する場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている、下記化合物を架橋剤としてホウ素化合物と併用することができる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等

のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1,3,5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；

【0056】

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。この場合、上記ホウ素化合物と他の架橋剤とを併用する場合、全架橋剤中ホウ素化合物の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。尚、上記ホウ素化合物は、一種単独でも、2種以上を組合わせてもよい。

【0057】

上記ホウ素化合物を付与する際、その溶液はホウ素化合物を水および／または有機溶剤に溶解して調製される。上記ホウ素化合物溶液中のホウ素化合物の濃度としては、ホウ素化合物溶液の質量に対して、0.05～10質量%が好ましく、0.1～7質量%が特に好ましい。ホウ素化合物溶液を構成する溶媒としては、一般に水が使用され、該水と混和性を有する有機溶媒を含む水系混合溶媒であってもよい。上記有機溶剤としては、ホウ素化合物が溶解するものであれば任意に使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセリン等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン

酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；トルエン等の芳香族溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル、およびジクロロメタン等のハロゲン化炭素系溶剤等を挙げることができる。

【0058】

(媒染剤)

本発明においては、形成画像の耐水性、耐経時ニジミの更なる向上を図るために、色材受容層に媒染剤が含有されることが好ましい。上記媒染剤としてはカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や経時ニジミを向上させることができる。

【0059】

しかし、これを直接色材受容層を形成するための塗布液に添加すると、アニオン電荷を有する気相法シリカとの間で凝集を生ずる懸念があるが、独立の別の溶液として調製し塗布する方法を利用すれば、無機顔料微粒子の凝集を懸念する必要はない。よって、本発明においては、上記気相法シリカとは別の溶液（例えば、架橋剤溶液）に含有して用いることが好ましい。

【0060】

上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、または第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」という。）との共重合体または縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、または水分散性のラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0061】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルー p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチ

ル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、

【0062】

トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、

【0063】

N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイ

ド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、またはそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0064】

具体的には、例えば、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、

【0065】

N,N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムブロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0066】

上記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；等が挙げられる。

【0067】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。上記非媒染モノマーも、一種単独で、または二種以上組合せて使用できる。

【0068】

更に、ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル- β -ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレニミン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩

、ポリアミドーポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチルー2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合物、ポリアミジン、ポリビニルアミン等も好ましいものとして挙げることができる。

【0069】

上記ポリマー媒染剤の分子量としては、重量平均分子量で1000～200000が好ましく、重量平均分子量で3000～60000がさらに好ましい。上記分子量が1000～200000の範囲にあると、耐水性が不十分となることなく、また、粘度が高くなりすぎてハンドリング適正が低下するのを防止できる。

【0070】

上記カチオン性の非ポリマー媒染剤としては、例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等の水溶性金属塩が好ましい。

【0071】

(他の成分)

色材受容層は、必要に応じて下記成分を含んでもよい。色材の劣化を抑制する目的で、各種の放射線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤を含んでもよい。上記放射線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾールフェノール誘導体等が挙げられる。例えば、 α -シアノーフェニル桂皮酸ブチル、*o*-ベンゾトリアゾールフェノール、*o*-ベンゾトリアゾール-*p*-クロロフェノール、*o*-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール、*o*-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-*t*-オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も放射線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位または6位のうち1カ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0072】

また、ベンゾトリアゾール系放射線吸収剤、サリチル酸系放射線吸収剤、シアノアクリレート系放射線吸収剤、オキサリックアシッドアニリド系放射線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号公報、同58-11194

2号公報、同58-212844号公報、同59-19945号公報、同59-46646号公報、同59-109055号公報、同63-53544号公報、特公昭36-10466号公報、同42-26187号公報、同48-30492号公報、同48-31255号公報、同48-41572号公報、同48-54965号公報、同50-10726号公報、米国特許第2,719,086号明細書、同3,707,375号明細書、同3,754,919号明細書、同4,220,711号明細書等に記載されている。

【0073】

蛍光増白剤も放射線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号公報、同54-5324号公報等に記載されている。

【0074】

上記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

【0075】

同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-29

1.685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

【0076】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0077】

上記褪色防止剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この上記褪色防止剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。上記褪色防止剤の添加量としては、色材受容層塗布液の0.01~10質量%が好ましい。

【0078】

また、無機顔料微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでいてもよい。更に、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。

【0079】

既述のように、色材受容層には、上記架橋剤溶液を付与する過程で媒染剤が導入されることが好適である。即ち、色材受容層は、一般式(1)で表される化合物および/または一般式(2)で表される化合物と微粒子とポリビニルアルコー

ルとを含有する塗布液（色材受容層用塗布液）を1液目として塗布し、該塗布と同時に、または形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該塗布層にホウ素化合物と媒染剤とを含有する溶液（架橋剤溶液）を2液目として付与した後、該溶液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法（WOW法；W e t O n W e t 法）により形成されることが好ましい。当該方法において色材受容層用塗布液のpHは8.0～10.0でアルカリ性を示す。

【0080】

また、色材受容層は、色材受容層用塗布液と、架橋剤溶液とを、架橋剤と反応しない材料からなるバリアー液（但し、架橋剤を含む溶液若しくはバリアー液の少なくとも一方に媒染剤を含有させる。）を挟んだ状態で基板上に同時塗布し、硬化させることによって得ることもできる。

【0081】

上記のように、本発明においては、架橋剤（ホウ素化合物）と共に媒染剤を同時塗布することにより、色材受容層の耐水性を向上させることができる。即ち、上記媒染剤を色材受容層用の塗布液に添加すると、該媒染剤はカチオン性であるので、表面にアニオン電荷を持つ気相法シリカとの共存下では凝集を生ずる場合があるが、媒染剤を含む溶液と色材受容層用の塗布液とをそれぞれを独立に調製し、個々に塗布する方法を採用すれば、気相法シリカの凝集を考慮する必要がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。

【0082】

本発明において、一般式（1）で表される化合物および／または（2）で表される化合物と気相法シリカとポリビニルアルコールとを少なくとも含む色材受容層用塗布液は、例えば、以下のようにして調製できる。即ち、気相法シリカを水中に添加して（例えば、10～20質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、クレアミックス（エム・テクニク（株）製））を用いて、例えば10000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件で20分間（好ましくは10～30分間）分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液（例えば、気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように）を加え、さら

に一般式(1)で表される化合物および/または一般式(2)で表される化合物を添加し、上記と同じ回転条件で分散を行うことで調製することができる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これを用いて下記塗布方法で基板上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。なお、上記分散の処理方法としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機(ボールミル、サンドミルなど)、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、本発明では形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行うという点から、コロイドミル分散機または高圧分散機が好ましく用いられる。

【0083】

上記色材受容層塗布液には、必要に応じて、さらに界面活性剤、pH調整剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

1液目の塗布は、例えば、バーコート、ロールコート、ブレードコート、スクリーンコート、タンポコート等の接触塗布や、スプレーコート、スピコート、カーテンコート、ディップコート、等の非接触塗布等により行うことができる。

【0084】

2液目の塗布の方法は、上記1液目の塗布方法と同様だが、特に、上記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に架橋剤溶液付与方法として、(1)架橋剤溶液を塗布層上に更に塗布する方法、(2)スプレー等の方法によって噴霧する方法、(3)架橋剤溶液中に、該塗布層が形成された基板を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0085】

色材受容層上に付与する、ホウ素化合物と媒染剤とを少なくとも含有する架橋剤溶液の塗布量としては、ホウ素化合物換算で $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が一般的であり、 $0.05 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0086】

スプレーコートにより塗布を行う場合、圧力としては、 $1.013 \sim 2026 \text{ hPa}$ が好ましく、 $50.65 \sim 1013 \text{ hPa}$ がより好ましく、 $101.3 \sim 506.5 \text{ hPa}$ がさらに好ましい。スプレーの広がり角度としては、 $1 \sim 12$

0° が好ましく、10～60° がより好ましく、20～50° がさらに好ましい。液粒径としては、0.1～1000 μm が好ましく、1～500 μm がより好ましく、10～100 μm がさらに好ましい。ワーク（情報媒体）からの距離としては、1～1000 mm が好ましく、10～200 mm がより好ましく、30～100 mm がさらに好ましい。温度としては、10～40℃ が好ましく、15～35℃ がより好ましく、20～30℃ がさらに好ましい。湿度としては、5～70% RH が好ましく、10～40% RH がより好ましく、20～50% RH がさらに好ましい。

【0087】

スピンコートにより塗布を行う場合、塗布液の粘度としては、0.1～1000 mPa・s が好ましく、1～6000 mPa・s がより好ましく、10～3000 mPa・s がさらに好ましい。1液目（色材受容層塗布液）は厚みを確保するため、50～10000 mPa・s が好ましく、100～6000 mPa・s がより好ましく200～3000 mPa・s がさらに好ましい。2液目（架橋剤溶液）は塗布膜の均一性を確保するため、0.1～1000 mPa・s が好ましく、1～500 mPa・s がより好ましく、2～300 mPa・s がさらに好ましい。回転数としては、デイス Pens 時においては、10～1000 rpm とすることが好ましく、50～600 rpm とすることがより好ましく、100～400 とすることがさらに好ましい。振り切り時においては、徐々に回転数を上げ、上げ方はステップでもなだらかでもよく、具体的には、100～10000 rpm とすることが好ましく、200～5000 rpm とすることがより好ましく、300～3000 rpm とすることがさらに好ましい。ノズルの形状は、長さは1～100 mm であることが好ましく、5～50 mm であることがより好ましく、10～30 mm であることがさらに好ましい。ノズルの内径は、0.1～5 mm であることが好ましく、0.3～3 mm であることがより好ましく、0.5～2 mm であることがさらに好ましい。ノズルの肉厚は0.1～1 mm であることが好ましく、0.2～0.5 mm であることがより好ましい。また、ノズルは流れに沿って斜めに設置してもよい。ワークからの距離としては、0.5～100 mm が好ましく、1～50 mm がより好ましく、2～20 mm がさらに好ま

しい。温度としては、10～40℃が好ましく、15～35℃がより好ましく、20～30℃がさらに好ましい。湿度としては、5～70%RHが好ましく、10～40%RHがより好ましく、20～50%RHがさらに好ましい。

【0088】

色材受容層用塗布液を塗布した後、該塗布層に架橋剤溶液が付与されるが、該架橋剤溶液は、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間にホウ素化合物および媒染剤とを導入することで好適に製造される。

【0089】

ここで、「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧（p. 707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0090】

上記の通り、色材受容層塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、該乾燥条件の詳細について以下に述べる。

【0091】

色材受容層の乾燥は、自然乾燥、温風乾燥、赤外・遠赤外線乾燥、高周波乾燥、オープン乾燥など、いかなる乾燥手法で行ってもよい。

自然乾燥の場合、1液目（色材受容層塗布液）の乾燥時間は、0.1～10000秒とすることが好ましく、1～1000秒とすることがより好ましく、10～500秒とすることがさらに好ましい。2液目（架橋剤溶液）の乾燥時間は、1～10000分とすることが好ましく、5～1000分とすることがより好ましく、10～200分とすることがより好ましい。乾燥温度は、0～40℃とすることが好ましく、10～35℃とすることがより好ましく、20～30℃とすることがさらに好ましい。乾燥湿度10～70%RHとすることが好ましく、20～60%RHとすることがより好ましく、30～50%RHとすることがさらに好ましい。

【0092】

温風乾燥の場合、1液目の乾燥時間は、0.1～5000秒とすることが好ましく、1～1000秒とすることがより好ましく、10～500秒とすることがさらに好ましい。乾燥温度は、40～200℃とすることが好ましく、60～150℃とすることがより好ましく、80～130℃とすることがさらに好ましい。乾燥湿度0.01～50%RHとすることが好ましく、0.1～30%RHとすることがより好ましく、1～20%RHとすることがさらに好ましい。

【0093】

赤外・遠赤外乾燥の場合、1液目の乾燥時間は、0.1～1000秒とすることが好ましく、1～500秒とすることがより好ましく、10～300秒とすることがさらに好ましい。2液目の乾燥時間は、1～2000秒とすることが好ましく、10～1000秒とすることがより好ましく、30～500秒とすることがさらに好ましい。出力は、10～2000Wとすることが好ましく、50～1500Wとすることがより好ましく、100～1000Wとすることがさらに好ましい。

高周波乾燥の場合の乾燥条件も赤外・遠赤外乾燥の場合と同様である。

【0094】

オープン乾燥の場合、1液目の乾燥時間は、0.1～1000秒とすることが好ましく、1～500秒とすることがより好ましく、10～300秒とすることがさらに好ましい。2液目の乾燥時間は、1～2000秒とすることが好ましく、10～1000秒とすることがより好ましく、30～500秒とすることがさらに好ましい。

【0095】

また、上記架橋剤塗布液は、色材受容層塗布液を塗布すると同時に付与してもよい。この場合、色材受容層塗布液および架橋剤溶液を、該色材受容層塗布液が基板と接触するようにして基板上に同時塗布（重層塗布）し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0096】

上記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコッタ、カー

テンフローコータを用いた塗布方法により行うことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を 40～150℃で 0.5～10 分間加熱することによりおこなわれ、好ましくは、40～100℃で 0.5～5 分間加熱することによりおこなわれる。例えば、架橋剤溶液に含有するホウ素化合物として硼砂や硼酸を使用する場合は、60～100℃で 5～20 分間加熱することが好ましい。

【0097】

上記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコータによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコータの吐出口付近で、即ち、基板上に移る前に重層形成され、その状態で基板上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、基板に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコータの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液およびホウ素化合物と媒染剤とを含有する架橋剤溶液の塗布と共に、更に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0098】

上記バリアー層液は、ホウ素化合物と反応せず液膜を形成できるものであれば、特に制限なく選択できる。例えば、ホウ素化合物と反応しない水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0099】

また、本発明における色材受容層は、上記微粒子と分散剤とからなる水分散物に、上記一般式（1）で表される化合物および／または一般式（2）で表される化合物と上記ポリビニルアルコールと上記ホウ素化合物とを含む溶液（第1の溶

液)を添加し再分散して得られる塗布液を上記基板表面に塗布し、該塗布と同時に、または、上記塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって、該塗布層が減率乾燥速度を示す前に、上記塗布層に、上記ホウ素化合物と上記媒染剤とを含む溶液(第2の溶液)を付与した後、上記塗布層を硬化させる方法によって形成してもよい。当該方法において色材受容層を形成する第1の溶液のpHは2.5~4.0であり、酸性を示す。当該方法を用いると、光沢度および印画濃度が向上するため好ましい。

【0100】

上記分散剤としては、カチオン性のポリマーを用いることができる。カチオン性ポリマーとしては、上述の媒染剤の例として挙げた、第1級~第3級アミノ基およびその塩、または第4級アンモニウム塩基を有する単量体の単独重合体や、該単量体と他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られるものを好適に使用することができる。また、これらの分散剤は、水溶性ポリマーの形態で使用するのが好ましい。

【0101】

上記分散剤の分子量は、重量平均分子量で1000~200000が好ましく、3000~60000がさらに好ましい。該分子量が1000より小さいと分散性に劣る場合があり、200000を超えると水分散物の粘度が高くなる場合がある。上記分散剤の気相法シリカに対する添加量は、1%~30%が好ましく、3%~20%がさらに好ましい。該添加量が、1%未満では分散性に劣る場合があり、30%を超えると色材受容層に印画した際、色濃度が低下することがあるため好ましくない。

【0102】

また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散剤の調製は、気相法シリカ水分散液をあらかじめ調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記のように分散剤水溶液に添加してもよい。上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50~300nm

の水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行うという点から、コロイドミル分散機または高圧分散機が好ましい。

【0103】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0104】

基板上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定して行う必要がある。

【0105】

カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cmが好ましく、100～200 kg/cmがより好ましい。

【0106】

色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μm が好ましく、0.01～0.025 μm がより好ましい。上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ボアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0107】

また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム基板上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0108】

色材受容層の上には、表面層を形成してもよい。表面層を形成することで、情報媒体の表面強度を向上させたり、印画の保存性を向上させたりすることができる。但し、インクを受像する、または速やかにこれを透過させる性質を有していることが必要である。

【0109】

また、色材受容層と下地層との間には、中間層を有していてもよい。かかる中間層を有することで、受容できるインクの量が向上し、印画時に色濃度を向上させ、画質を向上させることができる。

【0110】

また、下地層を白色とした場合は、その下地層と基板との間に別の中間層を有していてもよい。かかる中間層を有することで、基板との密着性を向上させ、情報媒体全体の反りを抑制することができる。

【0111】

本発明の情報媒体は、磁気媒体、光媒体、半導体媒体などに適用することができる。形態としては、ディスク状、テープ状、カートリッジ収納型でもよく、カートリッジ収納型の場合リムーバブルであることが好ましい。特に、ディスク状の媒体で光情報記録媒体（光ディスク）が好ましい。

【0112】

本発明の情報媒体の厚みとしては、下限としては、は0.3mmが好ましく、0.5mmがより好ましく、0.7mmがさらに好ましい。また、上限としては、100mmが好ましく、20mmがより好ましく、5mmがさらに好ましい。薄すぎると、曲げたときに欠陥が発生することがある。厚すぎると、リムーバブル性に劣ることがある。

【0113】

色材受容層の内周の径は、基板の内周の径（中心孔の径）より0.1mm以上とすることが好ましく、0.5mm以上とすることがより好ましく、1mm以上とすることがさらに好ましく、2mm以上とすることが特に好ましい。

【0114】

情報媒体がCDやDVD等の光情報記録媒体の場合、その外径は、0.1mm以上とすることが好ましく、0.5mm以上とすることがより好ましく、1mm以上とすることがさらに好ましく、2mm以上とすることが特に好ましく、3mm以上が最も好ましい。

また、実用性を考慮すると、その外径は、20mm以下とすることが好ましく、10mm以下とすることがより好ましく、5mm以下とすることがさらに好ましい。

【0115】

また、内径も外径もそれぞれ円状となっている必要はない。デザインの面で様々な形態が考えられる。なお、上記の上限および下限は、その中で最も突出した部分を規定するものである。

【0116】

光情報記録媒体の場合は、青紫色レーザーで記録再生する光ディスクにも適用できる。

青紫色レーザーで記録する媒体の場合、DVDのような貼り合わせタイプと、1.1mm基板上に記録層とカバー層とが形成され、カバー層側からレーザー光が入射するタイプとがあるが、いずれであってもよい。

【0117】

下地層および色材受容層を形成する箇所は、レーザー光が入射する面の反対側が基本であるが、レーザー光が入射する側でも入射エリア以外の領域であれば色材受容層を形成することができる。

本発明の情報媒体は、ROM型でも、書き換え可能型、及び追記型のいずれでもよいが、特に、追記型が好ましい。

【0118】

例えば、記録層を有する光情報記録媒体の構成としては、基板上に、記録層、光反射層、保護層が順次形成された構成、または、基板上に、少なくとも、記録層、光反射層、接着層、保護基板（ダミー基板）が順次形成された構成が挙げられる。

以下、本発明に使用される上記基板および各層について説明する。なお、層構成や材料等は、単なる例示であって、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0119】

（基板）

基板としては、従来の光情報記録媒体の基板材料として用いられている各種の材料を任意に選択して使用することができる。

具体的には、ガラス；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；アルミニウム等の金属；等を挙げることができ、所望によりこれらを併用してもよい。

上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および低価格等の点から、アモルファスポリオレフィン、ポリカーボネートが好ましく、ポリカーボネートが特に好ましい。また、基板の厚さは、0.5～1.2 mmとすることが好ましく、0.6～1.1 mmとすることがより好ましい。

【0120】

基板には、トラッキング用の案内溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プリグループ）が形成されている。

DVD-RまたはDVD-RWの場合は、プリグループのトラックピッチは、300～900 nmの範囲とすることが好ましく、350～850 nmとすることがより好ましく、400～800 nmとすることがさらに好ましい。

300 nm未満では、プリグループを正確に形成することが困難になる上、クロストークの問題が発生することがあり、900 nmを超えると、記録密度が低下する問題が生ずることがある。

また、プリグループの深さ（溝深さ）は、100～160 nmの範囲とするこ

とが好ましく、120～150 nmとすることがより好ましく、130～140 nmとすることがさらに好ましい。

100 nm未満では、十分な記録変調度を得られないことがあり、160 nmを超えると、反射率が大幅に低下することがある。

さらに、プリグループの半値幅は、200～400 nmの範囲とすることが好ましく、230～380 nmとすることがより好ましく、250～350 nmとすることがさらに好ましい。

200 nm未満では、成形時に溝が十分に転写されなかったり、記録のエラーレートが高くなったりすることがあり、400 nmを超えると、記録時に形成されるピットが広がってしまい、クロストークの原因となったり、十分な変調度を得られないことがある。

【0121】

CD-RまたはCD-RWの場合は、プリグループのトラックピッチは、1.2～2.0 μ mの範囲とすること好ましく、1.4～1.8 μ mとすることがより好ましく、1.55～1.65 μ mとすることがさらに好ましい。

プリグループの深さ（溝深さ）は、100～250 nmの範囲とすることが好ましく、150～230 nmとすることがより好ましく、170～210 nmとすることがさらに好ましい。

プリグループの半値幅は、400～650 nmの範囲とすることが好ましく、480～600 nmとすることがより好ましく、500～580 nmとすることがさらに好ましい。

なお、上記プリグループの数値範囲の臨界的意義については、前記DVD-RまたはDVD-RWの場合と同様である。

【0122】

（記録層）

CD-RまたはDVD-Rの場合、記録層は、記録物質である色素を、結合剤等と共に適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液をスピンコート法により基板のプリグループが形成された面に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより形成される。

スピンコート法を適用する際の温度は、23℃以上とすることが好ましく、25以上とすることがより好ましい。温度の上限は特にはないが、溶剤の引火点より低い温度とする必要があり、好ましく35℃とする。

23℃未満とすると、溶剤の乾燥が遅くなり、目的とする色素膜厚（記録層の厚み）が得られない場合や塗布乾燥時間が長くなり、生産性が低下することがある。

【0123】

当該色素としては、シアニン色素、オキソノール色素、金属錯体系色素、アゾ色素、フタロシアニン色素等が挙げられ、なかでも、フタロシアニン色素が好ましい。

また、特開平4-74690号公報、特開平8-127174号公報、同11-53758号公報、同11-334204号公報、同11-334205号公報、同11-334206号公報、同11-334207号公報、特開2000-43423号公報、同2000-108513号公報、および同2000-158818号公報等に記載されている色素も好適に用いられる。

【0124】

塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、2-メトキシエチルアセテート等のエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミド等のアミド；メチルシクロヘキサン等の炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールジアセトンアルコール等のアルコール；2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；等を挙げることができる。

上記溶剤は使用する記録物質の溶解性を考慮して単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、放射線吸収剤、可塑剤、潤滑剤等各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0125】

結合剤を使用する場合に、該結合剤の例としては、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴム等の天然有機高分子物質；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物等の合成有機高分子；を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に記録物質に対して0.01倍量～50倍量（質量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（質量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液中の記録物質の濃度は、一般に0.01～10質量％の範囲にあり、好ましくは0.1～5質量％の範囲にある。

【0126】

塗布方法としては、既述のようにスピンコート法を適用するが、その際に使用する装置等については、従来公知のものを使用することができる。

また、記録層は単層でも重層でもよく、その層厚は、一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは30～300nmの範囲にあり、より好ましくは50～100nmの範囲にある。

【0127】

記録層には、該記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。

褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。

その具体例としては、特開昭58-175693号公報、同59-81194号公報、同60-18387号公報、同60-19586号公報、同60-19587号公報、同60-35054号公報、同60-36190号公報、同60-36191号公報、同60-44554号公報、同60-44555号公報、

同60-44389号公報、同60-44390号公報、同60-54892号公報、同60-47069号公報、同63-209995号公報、特開平4-25492号公報、特公平1-38680号公報、および同6-26028号公報等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁等に記載のものを挙げることができる。

【0128】

前記一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤の使用量は、色素の量に対して、通常0.1～50質量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45質量%の範囲、更に好ましくは、3～40質量%の範囲、特に好ましくは5～25質量%の範囲である。

【0129】

CD-RWまたはDVD-RWの場合、記録層は、結晶状態と非晶状態の少なくとも2つの状態をとり得る少なくともAg、Al、Te、Sbからなる相変化型の光記録材料からなることが好ましい。かかる記録層は、公知の方法で形成することができる。

なお、当該記録層上には、必要に応じて、公知の誘電体層が形成される。

【0130】

(光反射層)

記録層形成後、該記録層上に光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングして光反射層を形成する。光反射層の形成に際しては、通常マスクが使用され、これによって光反射層の形成領域を調節することができる。

【0131】

光反射層には、レーザ光に対する反射率が高い光反射性物質が用いられる。当該反射率は、70%以上であることが好ましい。

反射率が高い光反射性物質としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属および半金属あるいはステンレス鋼を挙げるすることができる。これらの光反射性物質は単独で用いてもよいし、ある

いは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。特に好ましくは、Au、Ag、Alあるいはこれらの合金であり、最も好ましくは、Au、Agあるいはこれらの合金である。

光反射層の層厚は、一般的には10～300 nmの範囲とし、50～200 nmの範囲とすることが好ましい。

【0132】

(保護層、保護基板)

光反射層を形成した後は、該光反射層上に保護層が形成される。

保護層は、スピncコート法により形成される。スピncコート法を適用することで、記録層にダメージ(色素の溶解、色素と保護層材料との化学反応等)を与えることなく保護層を形成することができる。スピncコートする際の回転数は、均一な層形成および記録層へのダメージの防止の観点から、50～8000 rpmとすることが好ましく、100～5000 rpmとすることがより好ましい。

なお、保護層に放射線硬化樹脂を使用した場合は、スピncコート法により保護層を形成した後、該保護層上から放射線照射ランプ(メタルハライドランプ)により放射線を照射して、放射線硬化樹脂を硬化させる。

また、形成する保護層の厚みムラを無くすため、樹脂を硬化させる前に一定時間放置する等の処理を適宜行ってもよい。

【0133】

保護層は、水分の侵入やキズの発生を防止する。保護層を構成する材料としては、紫外線硬化樹脂や可視光硬化樹脂等の放射線硬化樹脂、熱硬化性樹脂、二酸化ケイ素等であることが好ましく、なかでも紫外線硬化樹脂であることが好ましい。該紫外線硬化樹脂としては、例えば、大日本インキ化学工業社製の「SD-640」等の紫外線硬化樹脂を挙げることができる。また、SD-347(大日本インキ化学工業社製)、SD-694(大日本インキ化学工業製)、SKCD1051(SK C社製)等を使用することができる。保護層の厚さは、1～200 μ mの範囲が好ましく、50～150 μ mの範囲がより好ましい。

また、保護層が、レーザー光路として使用される層構成においては、透明性を

有することが必要とされる。ここで、「透明性」とは、記録光および再生光に対して、該光を透過する（透過率：90以上）ほどに透明であることを意味する。

【0134】

DVD-R、DVD-RWの場合は、保護層に代わって、放射線硬化樹脂等からなる接着層および保護基板としての基板（厚さ：0.6mm程度、材質については前記基板と同様）を積層する。

すなわち、光反射層を形成した後、放射線硬化樹脂（大日本化学インキ工業（株）製SD640等）をスピンコート法によって、20～60 μ mの厚さに塗布して、接着層を形成する。形成した接着層上に、例えば、保護基板としてのポリカーボネート基板（厚さ0.6mm）を載置し、基板上から放射線を照射して放射線硬化樹脂を硬化させて貼り合わせる。

【0135】

以上のようにして、基板上に記録層、光反射層、保護層または接着層を介した保護基板（ダミー基板）、等が設けられた積層体からなる光情報記録媒体が作製され、当該情報媒体の表面に、既述の下地層および色材受容層が形成される。

なお、本発明の光情報記録媒体は、基板に形成されるプリグループのトラックピッチや、記録層を構成する材料等を適宜設定することで、従来のDVD等よりトラックピッチが狭く、使用されるレーザ光より小さい波長のレーザ光（青紫色レーザ等）で情報の記録再生を行うことが可能な光情報記録媒体にも適用することができる。

【0136】

【実施例】

以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」および「%」は、全て「質量部」および「質量%」を表す。

【0137】

〔CD-R型の光情報記録媒体の作製〕

予め所定のトラックピッチで所定の溝形状となるように作製したスタンパを内部に備えた射出成型機にポリカーボネート樹脂（樹脂商品名：パンライトAD5

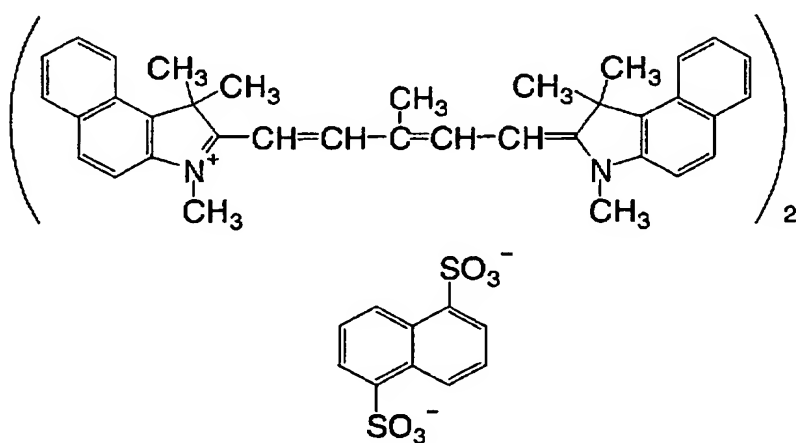
5.03、帝人（株））を注入し、115℃の温度で成型し、ポリカーボネート製の円盤状樹脂基板を作製した。

得られた円盤状樹脂基板は、直径120mm、厚さ1.2mmで、その表面にスパイラル状の凹状の溝（プレグループ）が形成されていた。

凹状の溝のトラックピッチは1.6μmであり、溝幅は500nm、溝深さは180nmであった。

【0138】

【化1】



【0139】

上記の構造式で示されるシアニン色素2.5gを2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール100mlに溶解し、記録層形成用塗布液を調製した。

この塗布液を、上記で得た円盤状ポリカーボネート基板のプレグループが設けられている表面上に、スピコートにより塗布し、色素記録層（厚さ：グループ部190nm、ランド部110nm）を形成した。

【0140】

次に、色素記録層上に、DCマグネトロンスパッタ装置を用いてスパッタリングを行い、厚さ120nmのAgからなる反射層を形成した。

更に反射層上に紫外線硬化性樹脂（商品名：SD318、大日本インキ化学工業（株）製）を、回転数300～4000rpm間で変化させながらスピコート法を利用して塗布した。塗布後、その上から高圧水銀灯を用いて紫外線を照射

して硬化させ、層厚 $5\ \mu\text{m}$ の保護層を形成した。

以上の工程により、基板、色素記録層、反射層及び保護層からなる CD-R 型の情報媒体（光情報記録媒体）を製造した。

【0141】

（実施例 1）

作製した光情報記録媒体の保護層上に、基板と同心円状となるように紫外線硬化インク（商品名：SSD F27、大日本インキ化学工業（株）製）からなる下地層（白色層、厚さ： $10\ \mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷で形成した。

形成した領域の内径は $3.8\ \text{mm}$ 、外径は $11.7\ \text{mm}$ とした。

【0142】

次に、下地層上に色材受容層を形成するため以下の工程を経た。

【0143】

—色材受容層用塗布液の調製—

下記組成中の（1）気相法シリカ微粒子、（2）イオン交換水を混合し、高速回転式コロイドミル（クレアミックス、エム・テクニク（株）製）を用いて、回転数 $10000\ \text{rpm}$ で 20 分間分散させた後、下記（3）ポリオキシエチレンラウリルエーテル、（4）アンモニア水、（5）ポリビニルアルコール 9% 水溶液、および（6）ジエチレングリコールモノブチルエーテルを加え、更に上記と同一条件で分散をおこない、色材受容層用塗布液 A を調製した。

シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（PB 比／（1）：（5））は、3.5：1 であり、色材受容層用塗布液 A の pH は 9.5 でアルカリ性を示した。

【0144】

〔色材受容層塗布液 A の組成〕

- | | |
|---|--------|
| （1）気相法シリカ微粒子（無機顔料微粒子） | 9.9 部 |
| （平均一次粒子径 $7\ \text{nm}$ ；アエロジル 300、日本アエロジル（株）製） | |
| （2）イオン交換水 | 72.6 部 |
| （3）ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） | 7.2 部 |
| （エマルゲン 109P（10%）、花王（株）製、HLB 値 13.6） | |
| （4） $17\ \text{g}$ ／リットルのアンモニア水溶液（pH 調整剤） | 5.3 部 |

・ (5) ポリビニルアルコール 9% 水溶液 (水溶性樹脂) 31.4 部

(PVA 420、(株)クラレ製、鹸化度 81.8%、重合度 2000)

・ (6) ジエチレングリコールモノブチルエーテル 0.6 部

(一般式 (1) で表される化合物)

【0145】

—色材受容層の形成—

上記情報媒体の下地層の面にコロナ放電処理を行った後、基板の内周から 20 mm の領域と、基板の外周から 59 mm より外側の領域にマスクを被せ、スプレーコートにより色材受容層用塗布液 A を下地層上に 180 ml/m^2 の塗布量で塗布し、熱風乾燥機にて 80°C (風速 $3 \sim 8 \text{ m/sec}$) で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。その直後、塗布した色材受容層用塗布液 A の塗布層上に、下記組成の架橋剤溶液 A をスプレーコートにより塗布し、更に 80°C で 5 分間乾燥させた。これにより、下地層と乾燥膜厚 $30 \mu\text{m}$ の色材受容層とを有する情報媒体を作製した。

なお、基板と同心円状に形成された色材受容層の内径は 36 mm、外径は 119 mm とし、下地層の内周縁部および外周縁部を色材受容層が被覆する形態とした。

【0146】

[架橋剤溶液 A の組成]

・ 硼酸 (6%; 架橋剤) 25 部

・ PAS-F5000 (20%) 水溶液 7.15 部

(媒染剤; 日東紡 (株) 製)

・ イオン交換水 68.98 部

・ 塩化アンモニウム (表面 pH 調整剤) 0.2 部

・ アンモニア水溶液 (25%; pH 調整剤) 1.67 部

・ ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤) 2 部

(エマルゲン 109P (10%)、花王 (株) 製、HLB 値 13.6)

【0147】

(比較例 1)

作製した光情報記録媒体の保護層上に下地層を形成し、さらにその上に、内径 40 mm、外径 115 mm の色材受容層を形成した以外は、実施例 1 と同様にし、下地層、色材受容層を有する光情報記録媒体を作製した。

【0148】

実施例 1 および比較例 1 で作製した光情報記録媒体の色材受容層の全面に、インクジェットプリンタ（商品名：PM-970C セイコーエプソン（株）製）同一の画像を形成する画像形成試験を行った。

画像形成後の両者の画像を比較したところ、比較例 1 の光情報記録媒体は、外側および内側の周縁部の色が濃くなっていたのに対し、実施例 1 の光情報記録媒体は、外側および内側の周縁部ともに色が濃くなることなく、きれいな印画をすることができた。

【0149】

〔DVD-R 型の光情報記録媒体の作製〕

射出成形により、表面にスパイラル状のグルーブ（ランド）と LPP とを形成したポリカーボネート基板（厚さ：0.6 mm、外径：120 mm、内径：15 mm、帝人（株）製、商品名「パンライト AD5503」）を作製した。

【0150】

グルーブの溝深さ、溝幅、溝ピッチは、それぞれ、140 nm、310 nm、740 nm であった。

【0151】

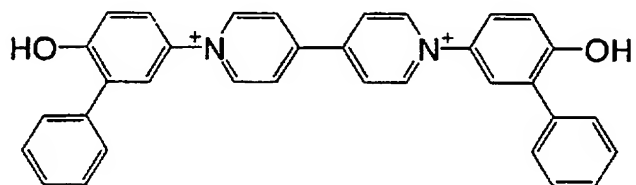
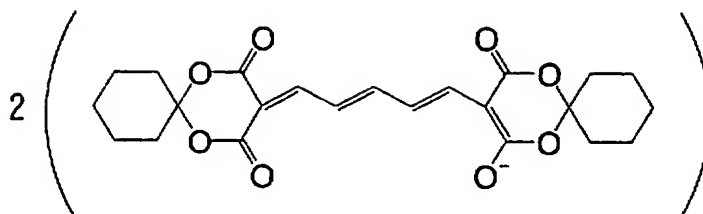
下記オキソノール色素（A）とオキソノール色素（B）とを質量比 65：35 の割合で混合した色素 1 g を、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール 100 ml に溶解し、この記録層形成用塗布液を、得られた基板のグルーブ面に、回転数を 300～3000 rpm まで変化させながらスピコート法により塗布し、乾燥して記録層を形成した。

記録層の厚さは、記録層の断面を SEM により観察して計測したところグルーブ内では 150 nm、ランド部では 110 nm であった。

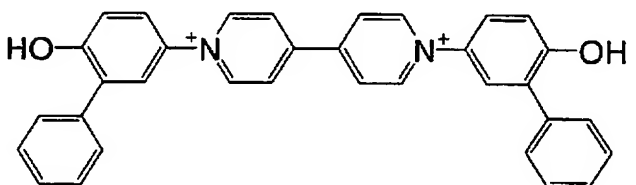
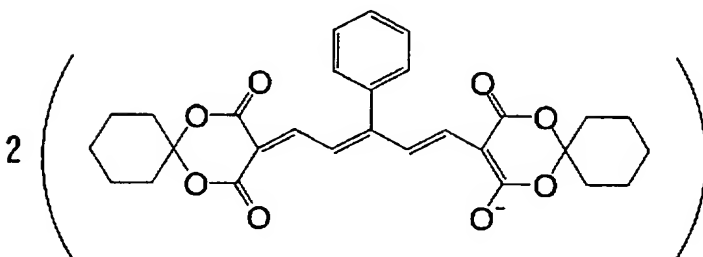
【0152】

【化2】

色素 (A)



色素 (B)



【0153】

次いで、アルゴン雰囲気中での、DCスパッタリングにより、記録層上に厚さ150nmのAgからなる反射層を形成した。

なお、チャンバー内の圧力は0.5Paであった。

【0154】

更に、反射層上に、紫外線硬化性樹脂（商品名「SD-640」、大日本インキ化学工業（株）製）を環状にディスペンスし、別に用意したポリカーボネート製の円盤状保護基板（直径：120mm、厚さ：0.6mm）を中心を一致させて重ね合わせ、回転数5000rpmで3秒間回転させ、紫外線硬化性樹脂を全面に広げ且つ余分な紫外線硬化性樹脂を振り飛ばした。紫外線硬化性樹脂を全面

に広がったところで、高圧水銀灯により紫外線を照射して紫外線硬化性樹脂を硬化させ、記録層及び反射層が形成された基板と円盤状保護基板とを貼り合わせた。貼り合わせ層の厚さは $25\mu\text{m}$ であり、気泡の混入もなく貼り合せることができた。

【0155】

以上の工程により、DVD-R型の情報媒体（光情報記録媒体）を製造した。

【0156】

保護基板上に、実施例1と同様にして、下地層および色材受容層を形成して、下地層および色材受容層を有する光情報記録媒体を作製した。

【0157】

（比較例2）

作製した光情報記録媒体の保護層上に下地層を形成し、さらにその上に、内径 40mm 、外径 115mm の色材受容層を形成した以外は、実施例2と同様にして、下地層、色材受容層を有する光情報記録媒体を作製した。

【0158】

実施例2および比較例2で作製した光情報記録媒体の色材受容層の全面に、インクジェットプリンタ（商品名：PM-970C）を用いて同一の画像を形成する画像形成試験を行った。

画像形成後の両者の画像を比較したところ、比較例2の光情報記録媒体は、外側および内側の周縁部の色が濃くなっていたのに対し、実施例2の光情報記録媒体は、外側および内側の周縁部ともに色が濃くなることなく、きれいな印画をすることができた。

【0159】

【発明の効果】

本発明の情報媒体は、色材受容層の端部に画像を形成する際に、部分的に色が濃くなる現象が生じないため、画像ムラが発生することがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の情報媒体を例示する図であり、（A）は上面図を示し、（B）はA-A断面図を示す。

【図 2】 本発明の情報媒体を例示する図であり、（A）は上面図を示し、（B）は B - B 断面図を示す。

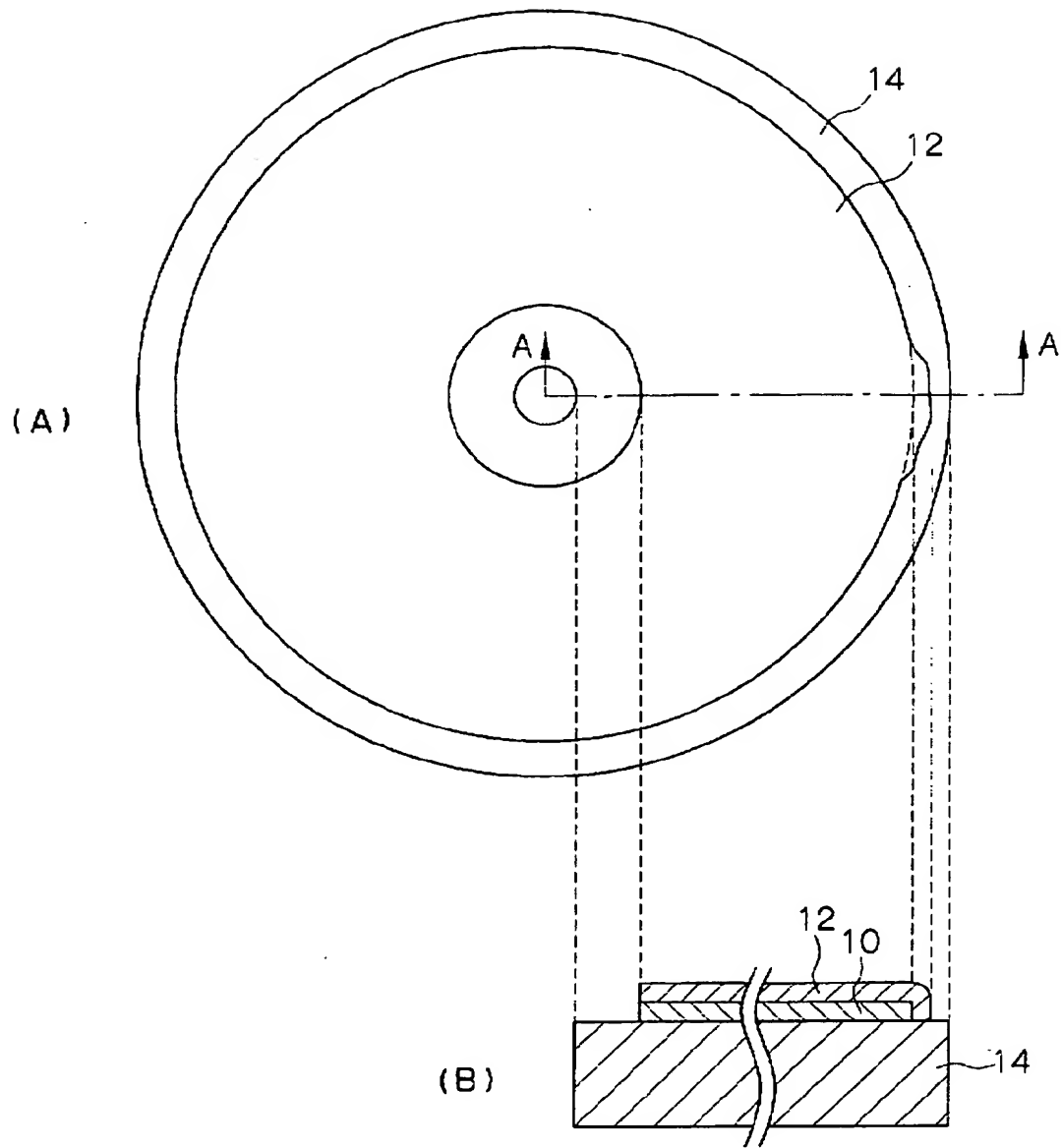
【符号の説明】

- 1 0 下地層
- 1 2 色材受容層
- 1 4 情報媒体

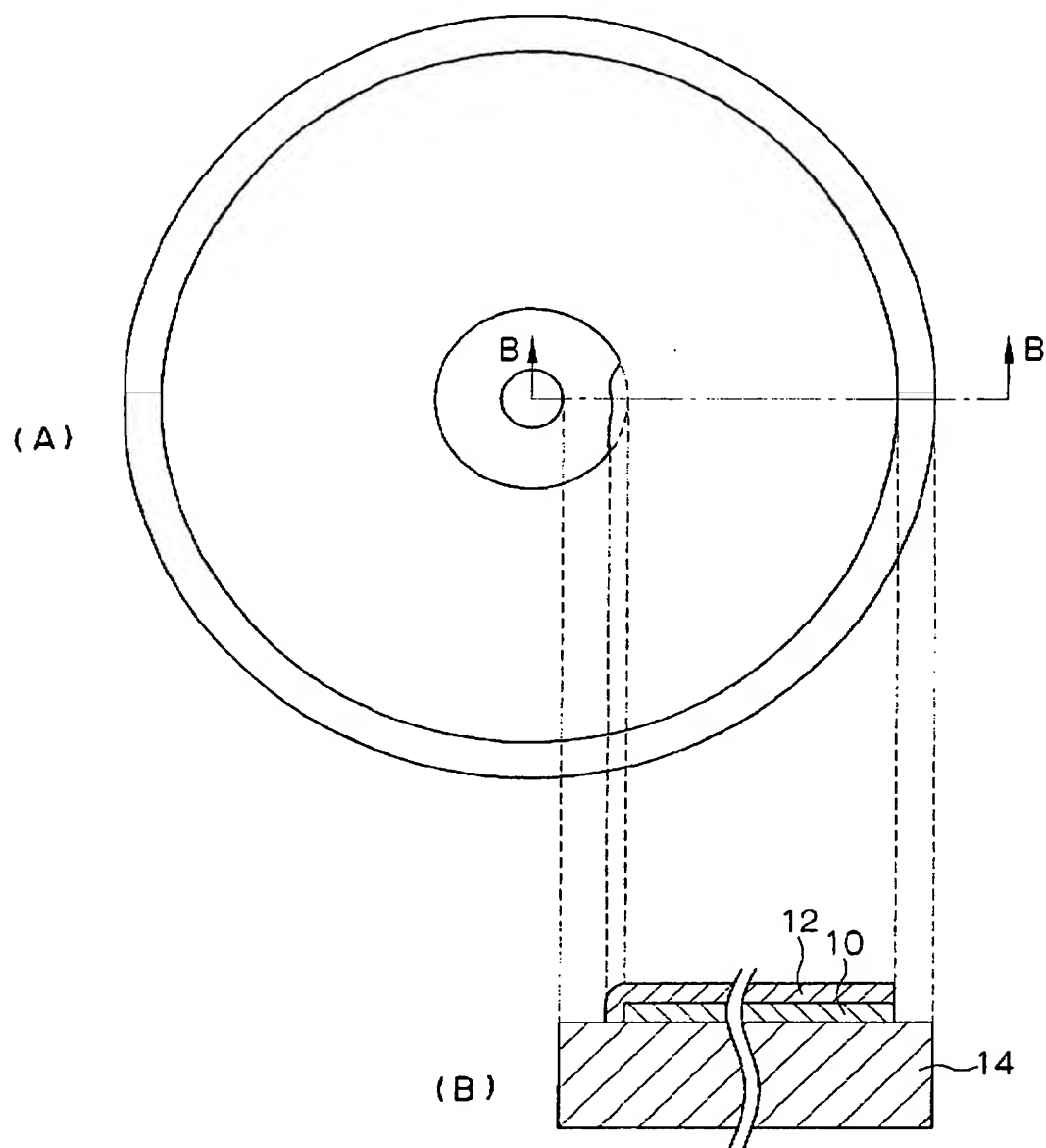
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



・【書類名】 要約書

【要約】

・ 【課題】 色材受容層の端部に画像を形成する際に部分的に色が濃くなる現象を防ぐことで、画像ムラを発生させない情報媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に、下地層および色材受容層をこの順に有する情報媒体であって、前記下地層の少なくとも一部の周縁部を、前記色材受容層が被覆していることを特徴とする情報媒体である。

・ 前記下地層の周縁部のうち、少なくとも一部の外側周縁部を、前記色材受容層が被覆していることが好ましい。また、前記下地層の周縁部のうち、少なくとも一部の内側周縁部を、前記色材受容層が被覆していることが好ましい。

また、前記下地層の周縁部の全体を、前記色材受容層が被覆していることが好ましい。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 4 3 1 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社